

СТАТЬИ

УДК 53:544.032.2

**ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ
МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ
В СРЕДЕ, НАСЫЩЕННОЙ КИСЛОРОДОМ**

^{1,2}Богатов Н.А., ^{1,2}Болдырев В.С., ²Фадеев Г.Н.,
^{1,2}Савина А.С., ^{1,2}Зоткин А.П., ^{1,2}Пентюхин Е.И.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Москва, e-mail: boldyrev.v.s@bmstu.ru;

²ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)», Москва, e-mail: boldyrev.v.s@bmstu.ru

Низкочастотные акустические воздействия инфразвукового и начала звукового диапазона могут приводить к ингибированию химических реакций, что позволяет пересмотреть механизмы реакций, протекающих под действием внешних низкочастотных воздействий, так как подобный эффект является новым и неопи- санным. Выдвинуто предположение, что на скорость протекания химической реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой влияют растворенные газы. Исследование влияния растворенных газов из окружа- ющей экспериментальную установку среды без воздействия низкочастотных аксиальных колебаний на ско- рость течения окислительно-восстановительной реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой позволит исключить всевозможные факторы, такие как турбулентные течения, неразвитая кавитация и др., для того чтобы определить роль дегазации в ингибировании модельной реакции. Приведены результаты из- учения системы, состоящей из двух биохимически активных компонентов: тиазинового красителя метилено- вого синего и аскорбиновой кислоты, каждый из которых может обратимо и окисляться, и восстанавливаться. При насыщении системы кислородом обнаружено ингибирование процесса деколоризации, при дегазации происходит увеличение скорости химической реакции. Проведен анализ полученных экспериментальных кинетических кривых. Обнаружены общие свойства и закономерности с низкочастотным аксиальным воз- действием на исследуемую систему. Установлено наличие протекания обратной реакции окисления мети- ленового синего кислородом, которая идет параллельно с процессом восстановления тиазинового красителя аскорбиновой кислотой, что может объяснить эффект ингибирования модельной реакции.

Ключевые слова: окислительно-восстановительные реакции, низкочастотные воздействия, метиленовый синий, аскорбиновая кислота, сонохимические процессы, эффект ингибирования, дегазация

**FEATURES OF METHYLENE BLUE REDOX REACTION
WITH ASCORBIC ACID IN AN OXYGEN-SATURATED ENVIRONMENT**

^{1,2}Bogatov N.A., ^{1,2}Boldyrev V.S., ²Fadeev G.N.,
^{1,2}Savina A.S., ^{1,2}Zotkin A.P., ^{1,2}Pentyukhin E.I.

¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: boldyrev.v.s@bmstu.ru;

²Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Moscow,
e-mail: boldyrev.v.s@bmstu.ru

Low-frequency acoustic impacts of the infrasonic and the sound range beginning can lead to inhibition of chemical reactions, which allows us to reconsider the mechanisms of reactions occurring under the external low-frequency influences action, since such an effect is new and undescribed. The rate of the chemical reaction of methylene blue with ascorbic acid is suggested to be affected by dissolved gases. The study of the dissolved gases influence from the medium surrounding the experimental setup without the low-frequency axial vibrations effect on the flow rate of the methylene blue redox reaction with ascorbic acid will allow us to exclude all kinds of factors, such as turbulent flows, undeveloped cavitation, etc., in order to determine the role of degassing in model reaction inhibition. The results of studying a system consisting of two biochemically active components – thiazine dye methylene blue and ascorbic acid have been presented – each of which can be reversibly oxidized and reduced. When the system is saturated with oxygen, inhibition of the decolorization process is found, while degassing causes an increase in the rate of the chemical reaction. The obtained experimental kinetic curves have been analyzed. Common properties and regularities with low-frequency axial action on the system under study have been found. It was found the reverse reaction of methylene blue oxidation with oxygen proceeds in parallel with the process of reduction of the thiazine dye with ascorbic acid, which can explain the effect of inhibition of the model reaction.

Keywords: redox reactions, low-frequency effects, methylene blue, ascorbic acid, sonochemical processes, inhibition effect, degassing

Предыдущие исследования [1-3] кинетики химических реакций в поле низкочастотных воздействий в интервале частот, включающих инфразвуковую (5-16 Гц) и начало звукового диапазона (до 50 Гц), позво-

лили установить, что малоэнергетические аксиальные воздействия, создаваемые экспериментальной установкой (параметры которой подробно описаны в работах [1]), могут приводить к диссоциации супрамо-

лекулярных соединений Йод-ПВС и Йод-ПВП, а также ускорять процессы обработки поверхности металлов [2].

Однако последние результаты исследований показали, что низкочастотные акустические воздействия могут приводить к ингибированию химических реакций. Было установлено уменьшение в 1,7-2,5 раза скорости течения окислительно-восстановительной реакции тиазинового красителя метиленового синего с аскорбиновой кислотой [3; 4]. Это заставило пересмотреть возможные механизмы реакций, которые протекают под действием внешних низкочастотных аксиальных воздействий, так как ранее подобный эффект не был описан в рассматриваемой нами литературе [5-7]. Известно, что в поле инфразвуковых воздействий происходит дегазация жидкостей [8], и поэтому было предположено, что на скорость течения химической реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой влияют растворенные газы.

Отметим, что воздействие внешних акустических полей на исследуемую реакцию способно проявляться через развитую или неразвитую кавитацию, которая может образовываться под действием инфразвуковых колебаний. Эти разновидности кавитации принципиально отличаются тем, что при развитой кавитации происходит схлопывание газовых пузырьков, а при неразвитой – только их периодическое сжатие и растяжение. В результате кавитации и сопровождающих её явлений плотность энергии и интенсивность акустического поля, соответственно, локально увеличиваются на несколько порядков.

Цель работы – исследовать влияние растворенных газов из окружающей экспериментальную установку среды без воздействия низкочастотных аксиальных

колебаний на скорость течения окислительно-восстановительной реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой. Это позволит исключить всевозможные факторы, такие как турбулентные течения, неразвитая кавитация и др., для того чтобы определить роль дегазации в ингибировании модельной реакции.

Материалы и методы исследования

Выбор метиленового синего обусловлен его широким применением в медицине. Последние работы доказывают, что тиазиновый краситель имеет потенциал как препарат для вспомогательного лечения сепсиса, который является наиболее распространенной причиной смерти от коронавирусной инфекции COVID-19 [9]. Выбор аскорбиновой кислоты как восстановителя обусловлен его распространённостью в человеческом организме (витамин С). Поэтому реакция метиленового синего с аскорбиновой кислотой рассматривается нами как модельная биохимическая реакция, которая может протекать в человеческом организме.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили на основе метода точечной оценки среднего, применяемого в вариационной статистике. Оценку достоверности различий между выборками осуществляли при помощи t-критерия Стьюдента, основанного на одноименном распределении. Доверительная вероятность нами была принята за 0,95 в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 для подобных исследований. Нами применялся метод прямых многократных измерений, поэтому при расчетах искомой величины в соответствии с национальным стандартом применялся ГОСТ Р 8.736-2011 – расчет среднего квадратичного отклонения от искомой величины.

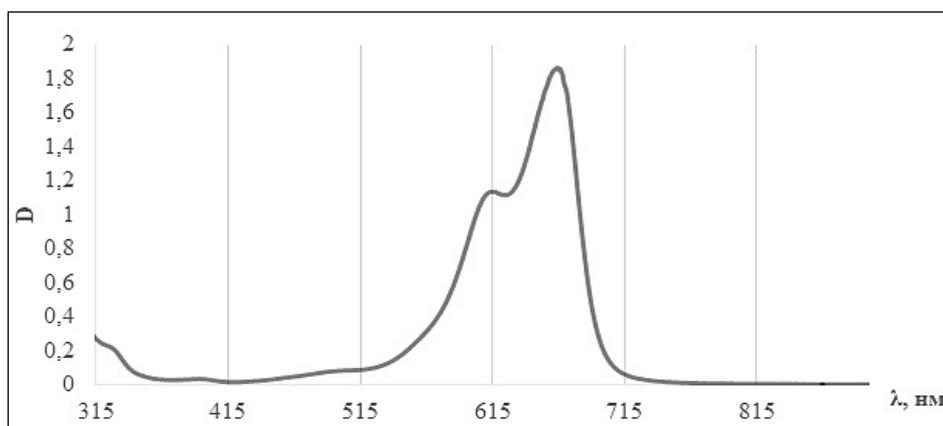


Рис. 1. Спектр оптической плотности водного раствора тиазинового красителя метиленового синего

Изменение кинетики модельной реакции определялось методом абсорбционной спектроскопии. Спектр оптической плотности водного раствора метиленового синего (рис. 1) позволяет установить длину волны экстремумов оптической плотности триазинового красителя, которые соответствуют его димерной ($\lambda_d = 615$ нм) и мономерной ($\lambda_m = 665$ нм) формам. Равновесие между двумя формами метиленового синего устанавливалось в течение двух минут, а затем оставалось постоянным. Для удобства работы нами была выбрана $\lambda_m = 665$ нм. Использовали однолучевой спектрофотометр «ЮНИКО–1201» со спектральным диапазоном от 315 до 1000 нм и точностью определения оптической плотности $\Delta D = \pm 0,005$.

Результаты исследования и их обсуждение

Для исследований применялась методика, описанная в предшествующих работах [4]. Метиленовый синий (производства компании «Зоомир») 0,3 мл растворяли в 170 мл дистиллированной воды. Аскорбиновую кислоту (марки ВР2001/USP32, ч.д.а.) в количестве 0,1 грамма растворяли в 10 мл воды. Полученные растворы смешивали в объемах 50 мл метиленового синего и 1,5 мл аскорбиновой кислоты и измеряли изменение оптической плотности димерной формы через каждые 2 минуты (рис. 2). Для уменьшения концентрации растворенных газов в дистиллированной воде (1 литр) ее кипятили при температуре 98 °С в течение 20 минут, а после – охлаждали в ледяной бане в герметичном сосуде без доступа атмосферного воздуха в течение 30 минут до комнатной температуры. После этого в дегазированной дистиллированной воде

растворяли метиленовый синий и аскорбиновую кислоту и проводили измерение оптической плотности по ранее описанной методике для димерной формы. Чтобы получить исследуемую модельную систему с повышенным содержанием кислорода, предварительно через дистиллированную воду прокачивали воздух с помощью компрессора с производительностью 100 л/ч в течение 2 часов, в полученной дистиллированной воде растворяли метиленовый синий и аскорбиновую кислоту и повторяли методику измерения кинетики окислительно-восстановительной реакции деколоризации димерной формы красителя.

Из полученных результатов было установлено, что в зависимости от количества растворенного кислорода в реакционной среде существенно меняется скорость химической реакции. Из рисунка 2 следует, что в системе с пониженным содержанием кислорода за 10 минут оптическая плотность изменилась на 23% меньше, чем в стандартной системе, а в системе, в которой дистиллированная была подвергнута барботажу, изменение оптической плотности за то же самое время увеличилось на 57% по сравнению со стандартной системой. Стоит отметить, что полученные кинетические кривые для стандартной и дегазированной системы совпадают с кинетическими кривыми, которые были получены нами ранее [3] в поле низкочастотных аксиальных воздействий (рис. 3).

В инфразвуковом поле с частотой 7 Гц изменение оптической плотности исследуемой модельной реакции на 9% меньше, чем в отсутствие внешнего малоэнергетического воздействия. Полученный результат подтверждается значениями констант скорости.

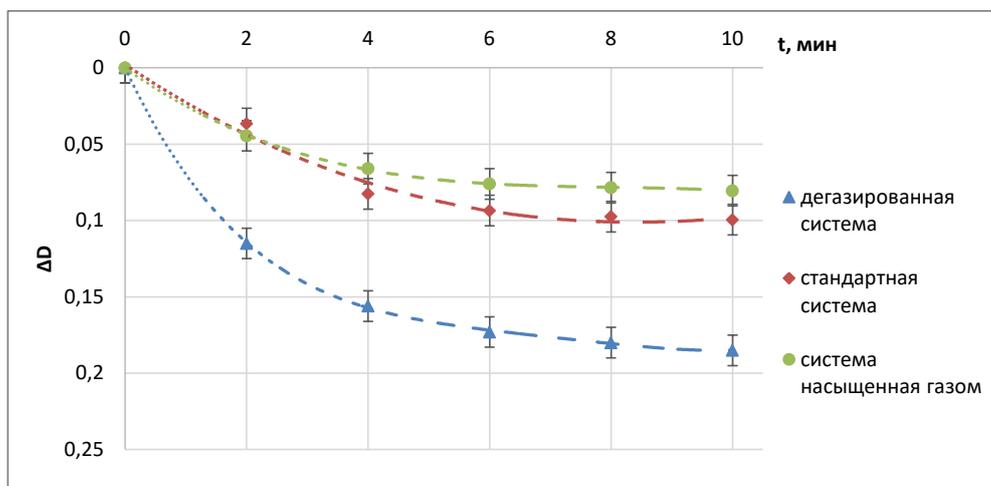


Рис. 2. Влияние кислорода на кинетику протекания реакции димерной формы метиленового синего с аскорбиновой кислотой

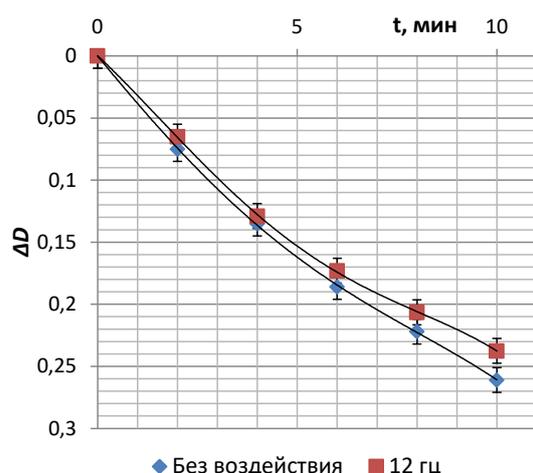


Рис. 3. Кинетика окислительно-восстановительной реакции обесцвечивания метиленового синего с аскорбиновой кислотой без внешнего воздействия и при воздействии частотой 12 Гц для мономерной формы красителя

Реакция метиленового синего с аскорбиновой кислотой в поле низкочастотных воздействий является реакцией первого порядка, поэтому для расчета констант скорости (таблица) использовали формулу:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right).$$

Константы скорости реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой

Частота	Константа скорости ($k \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$)	
	Димер	Мономер
Без внешнего воздействия	6,19	5,22
12 Гц	5,21	4,62

Это наводит на мысль, что низкочастотное акустическое поле по своему воздействию совпадает с дегазацией исследуемой системы, а инфразвуковые акустические колебания могут существенно уменьшать концентрацию растворенных газов в жидких средах. При этом стоит отметить, что полученный результат как для 12 Гц, так и для частот, описанных в более ранних работах [1-8], справедлив не только для описанных частот, но и для всего инфразвукового диапазона (от 5 Гц) и начала звукового диапазона до 100 Гц. Единственным важным фактором является оптимальная частота сонохимического воздействия, при которой для каждой отдельной рассматриваемой системы изменение скорости химической

реакции максимально. Но тем не менее весь частотный диапазон от 5 до 100 Гц оказывает влияние на различные химические процессы, что необходимо учитывать при получении особо чистых реактивов, так как в любой лаборатории существует значительное число виброакустических источников, создающих сложные акустические и вибрационные поля, которые могут оказывать существенное влияние на эксперименты, химико-технологические процессы и т.д.

Полученные результаты также объясняют эффект ингибирования реакции обесцвечивания тиазинового красителя аскорбиновой кислотой в поле малоэнергетических акустических воздействий. Ранее нами предполагалось, что данный эффект имеет сугубо физическую природу и объясняется процессами энергопереноса, турбулентными течениями и физико-химическим взаимодействием неразвитой кавитации с компонентами окислительно-восстановительной реакции. Но из представленных кинетических кривых следует, что уменьшение скорости химической реакции связано с количеством растворенного кислорода. Однако при анализе литературы нами не была обнаружена информация о насыщении жидкостей кислородом с помощью инфразвуковых воздействий [5]. Принято считать, что низкочастотные колебания способны только дегазировать жидкости с разной скоростью процесса в зависимости от амплитуды и частоты низкочастотных колебаний. Приведённые экспериментальные данные доказывают наличие более сложных физических процессов на границе двухфазной (жидкость-газ) системы по сравнению с теми, что описывались и наблюдались ранее в поле малоэнергетических акустических колебаний инфразвукового и начала звукового диапазона.

Заключение

Экспериментально обнаружено влияние растворенного кислорода на скорость окислительно-восстановительной реакции обесцвечивания тиазинового красителя метиленового синего аскорбиновой кислотой. Так, в зависимости от концентрации растворенного кислорода скорость может меняться в 0,8-1,5 раза по сравнению с нормальными условиями протекания реакции. Обнаружен эффект насыщения жидкой среды кислородом посредством низкочастотных колебаний, который ранее не был описан в литературе, посвященной взаимодействию низкочастотных колебаний инфразвукового и начала звукового диапазона с химическими реакциями.

Главный итог проведенного исследования состоит в следующем. Установлено наличие протекания обратной реакции окисления метиленового синего с кислородом, которая идет параллельно с процессом восстановления триазинового красителя аскорбиновой кислотой, что может являться объяснением эффекта ингибирования исследуемой модельной реакции в поле низкочастотных аксиальных взаимодействий. Стоит отметить, что данный результат является свойством не определенной частоты, а всего частотного диапазона от 5 до 100 Гц. Существующая оптимальная частота, при которой скорость сонохимического процесса максимальна, является не дискретной величиной, а экстремумом всего рассматриваемого в настоящей работе частотного диапазона.

Полученные результаты имеют прикладное значение, так как в настоящее время в промышленности широко распространен метод интенсификации обработки поверхностей, при котором через жидкую реакционную среду пропускают воздух (пузырьковые ванны) [10-13]. Поэтому эффект насыщения жидкой среды кислородом посредством виброакустических малоэнергетических воздействий инфразвукового и начала звукового диапазонов может являться объяснением процессов, происходящих в низкочастотных виброакустических полях, которые приводят к интенсификации процессов обработки поверхностей и увеличению скорости травления печатных плат в 2-5 раз [2]. И отдельно рекомендуется при проведении высокоточных научных исследований и производств осуществлять нормировку и наблюдение за виброакустической обстановкой в диапазоне частот от 5 до 100 Гц в лабораториях и производственных площадках химико-технологических систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90152.

Список литературы

1. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 446-470.
2. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Аверина Ю.М., Богатов Н.А. Обработка поверхности металлов в поле низкочастотных воздействий // Цветные металлы. 2019. № 10. С. 73-77.
3. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. № 3. С. 45-48.
4. Щербакова Е.А., Богатов Н.А., Савина А.С., Абдрахманов А.Р. Влияние растворенного кислорода на окислительно-восстановительную реакцию метиленового синего с аскорбиновой кислотой // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 12(235). С. 9-11.
5. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М: Химия, 1986. 288 с.
6. Маргулис М.А. Сонолюминесценция // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 263-287.
7. Маргулис М.А. Кинетические уравнения электронно-диффузионной модели пространственно-временного распределения радикалов в кавитационном поле // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1581-1585.
8. Margulis M.A., Margulis I.M. Mechanism of sonochemical reactions and sonoluminescence. High Energy Chemistry. 2004. Vol. 38. № 5. P. 285-294. DOI: 10.1023/B:HI EC.0000041338.11770.74.
9. Кочкин А.А., Яворовский А.Г., Берикашвили Л.Б., Лихванцев В.В. Современная вазопрессорная терапия септического шока // Общая реаниматология. 2020. Т. 16. № 2. С. 77-93.
10. Liu Y., Yu W. Effect of ultrasound on dissolution of Al in Sn. Ultrasonics sonochemistry. 2019. Vol. 50. P. 67-73. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.08.029.
11. Wang M., Zhou Y. Numerical investigation of the inertial cavitation threshold by dual-frequency excitation in the fluid and tissue. Ultrasonics sonochemistry. 2018. Vol. 42. P. 327-338. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.11.045.
12. Lee H.B., Choi P.K. Water-molecular emission from cavitation bubbles affected by electric fields. Ultrasonics sonochemistry. 2018. Vol. 42. P. 551-555. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.018.
13. Thiemann A., Cairos C., Mettin R., Holsteins F. Sonoluminescence and dynamics of cavitation bubbles populations in sulfuric acid. Ultrasonics sonochemistry. 2017. Vol. 34. P. 663-676. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.013.